

XP-002271892

AN - 1988-002723 [01]

A - [001] 014 038 04- 07& 075 081 09& 143 144 15& 151 155 163 164 166 169

170 171 175 207 208 226 231 239 262 278 311 331 341 344 345 398 435

443 47& 473 477 51& 512 53& 54& 541 549 597 600 604 608 689 693 725

AP - JP19860111669 19860513; JP19860111669 19860513; [Based on J62265361]

CPY - NIRA

DC - A23 A82 G02

DR - 1644-U

FS - CPI

IC - C08G63/66 ; C08G63/672 ; C09D3/64 ; C09D167/02

KS - 0004 0016 0037 0073 0231 1282 1291 1317 1319 1327 1329 1337 1384 1456

1458 1462 2020 2051 2064 2148 2151 2299 2513 2559 2600 2609 2667 2718

2726 2728 3075 3217 3252

MC - A05-E01D1 A05-E04E A12-B01H G02-A02E

PA - (NIRA) UNITIKA LTD

PN - JP62265361 A 19871118 DW198801 007pp

- JP5069151B B 19930930 DW199342 C09D167/02 006pp

PR - JP19860111669 19860513

XA - C1988-001203

XIC - C08G-063/66 ; C08G-063/672 ; C09D-003/64 ; C09D-167/02

AB - J62265361 Polyester type coating agents comprise copolymerised

polyesters having a glass transition pt. (Tg) of at least 55 deg.C,

prepd. from (1) acid component contg. at least 60 mole % of aromatic

dicarboxylic acids contg. 20-95 mole % of terephthalic acid; and (2)

glycol component contg. 5-50 mole % of diols of formula (I) (where R =

ethylene, propylene or butylene gp.; m = 0-4).

- Pref. aromatic dicarboxylic acid component comprises terephthalic acid alone or mixed with isophthalic acid. (1) contains pref. 75-100 mole % of aromatic dicarboxylic acid component. (2) contains pref. 10-40 mole % of diols of formula (I) and other glycols e.g. ethylene glycol, 1,6-hexanediol. Addn. of hardeners e.g. at least 2 reactive gp.-contg. epoxy cpds., isocyanate cpds. to the coating agents improves their adhesive property, heat resistance and water resistance.

- USE/ADVANTAGE - The coating agents are applied to plastics and films. They have excellent heat resistance (high Tg and high softening pt.) and adherence to plastics and metals.

- In an example, 50 moles of dimethyl terephthalate, 50 moles of dimethyl isophthalate, 65 moles of ethylene glycol, 35 moles of neopentyl glycol, 40 moles of beta, beta, beta', beta'-tetramethyl-2,4,8,10 -tetraoxaspiro-(5,5)-undecane-3,9- diethanol and 0.02 mole of tetra-n-butyl titanate were charged in a reactor, and ester-exchanged while methanol was distilled at 150-200 deg.C under N2. The reaction mixt. was blended with 0.04 mole tetra-n-butyl titanate and polycondensed at 245 deg.C under reduced press. for 3 hrs. The copolymerised polyester obtd. had a limiting viscosity determined at 20 deg.C in phenol/tetrachloroethane (wt. ratio 1/1) being 0.55, a Tg of 101 deg.C and a softening pt. of 193 deg.C.(0/0)

IW - POLYESTER TYPE COATING AGENT PLASTICS FILM PREPARATION COMPONENT
CONTAIN AROMATIC DI CARBOXYLIC ACID TEREPHTHALIC ACID GLYCOL COMPONENT

IKW - POLYESTER TYPE COATING AGENT PLASTICS FILM PREPARATION COMPONENT
CONTAIN AROMATIC DI CARBOXYLIC ACID TEREPHTHALIC ACID GLYCOL COMPONENT

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-265361

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)11月18日
 C 09 D 3/64 P L D 7224-4 J
 // C 08 G 63/66 N N T 7142-4 J
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル系コーティング剤

⑯ 特 願 昭61-111669

⑰ 出 願 昭61(1986)5月13日

⑱ 発 明 者 森 忠 弘 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑲ 発 明 者 大 西 伸 弥 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑲ 発 明 者 明 石 明 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑰ 出 願 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

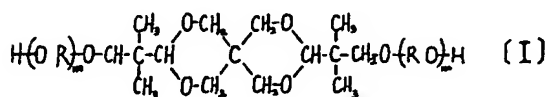
明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル系コーティング剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸成分の少なくとも60モル％が芳香族ジカルボン酸であり、芳香族ジカルボン酸のうち、20～95モル％がテレフタル酸であって、グリコール成分の5～50モル％が下記一般式(1)で表わされるジオールであるガラス転移転が少なくとも55℃の共重合ポリエステルからなるポリエステル系コーティング剤。



ただし、mは0～4の整数であり、Rはエチレン基、プロピレン基又はブチレン基を表す。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は共重合ポリエステルからなるコーティング剤に関するものであり、更に詳しくは共重合ポリエステルからなる耐熱性、密着性に優れ、プラスチックやフィルムコートに有効なコーティング剤に関するものである。

(従来の技術)

熱可塑性共重合ポリエステル樹脂は、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等のプラスチック類や金属に対して優れた密着性を有し、かつ耐熱性、耐薬品性等に良好であるためトルエンやメチルエチルケトンなどの有機溶剤に溶解し、塗料、缶コート剤、プラスチック表面コート剤など各方面に広く使用されている。しかし、現状の有機溶剤に溶解してコーティング剤として使用されているポリエステル樹脂は、一般に、耐熱性が低いため、塗料やコート剤として使用した場合とか、コーティング後の乾燥工程や乾燥後の巻取工程などで若干温度が上昇すると、ブロッキングを起こすなどの欠

特開昭62-265361 (2)

点を有していた。

このため、一般的にはポリエステル樹脂をコーティング剤として使用する場合には硬化剤を配合し、ポリエステル樹脂の分子間に架橋を生起させて耐熱性を向上させる方法がとられている。例えば、ポリエステル樹脂のカルボキシル基や水酸基と反応性を有するエポキシ基、メチロール基やイソシアネート基を有する化合物を硬化剤として使用することなどが提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これら硬化剤を配合する方法では、硬化処理後の耐熱性は良好になるが硬化処理前では耐熱性は改善されていないため、乾燥工程や巻取工程においては、やはりブロッキングなどの問題が生じるのである。又使用用途によっては硬化剤を配合することができないような場合もある。このため、耐熱性に優れ、かつ金属やプラスチック類に対する密着性に優れたコーティング用ポリエステル樹脂の開発が望まれていたのである。

本発明は、このような従来技術の問題を解決せ

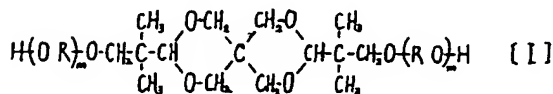
んとするものである。

すなわち、本発明の目的は、耐熱性があり、ブロッキング現象を起こし難いポリエステル系コーティング剤を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記のごとき優れた性能を有するコーティング剤を提供することを目的として鋭意検討した結果、特定のグリコールを共重合し、かつ特定値以上のガラス転移点を有する共重合ポリエステルが、密着性に優れ、耐熱性にも優れていることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、酸成分の少なくとも60モル%が芳香族ジカルボン酸であり、芳香族ジカルボン酸のうち、20～95モル%がテレフタル酸であって、グリコール成分の5～50モル%が下記一般式(Ⅰ)で表わされるジオールであるガラス転移点が少なくとも55℃の共重合ポリエステルからなるポリエステル系コーティング剤を要旨とするものである。



ただし、mは0～4の整数であり、Rはエチレン基、プロピレン基又はブチレン基を表す。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明における共重合ポリエステルの酸成分としては少なくとも60モル%が芳香族ジカルボン酸であるが、芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などがあげられ、これらの一種または二種以上を使用することができる。これらの芳香族ジカルボン酸のうち特に、テレフタル酸またはテレフタル酸とイソフタル酸の混合物が好ましく用いられる。

芳香族ジカルボン酸の含有量としては酸成分の少なくとも60モル%であり、特に75～100モル%が好ましい。芳香族ジカルボン酸の含有量

が60モル%未満となると共重合ポリエステルのガラス転移点も低くなり、耐熱性やブロッキング性が悪化する。

芳香族ジカルボン酸成分におけるテレフタル酸の割合は20～95モル%であり、特に30～90モル%が好ましい。テレフタル酸が95モル%を越えると共重合ポリエステルのトルエン、メチルエチルケトンなどの有機溶剤に対する溶解性が低下するとともに共重合ポリエステルが固くてもろくなる。又、20モル%未満になるとガラス転移点が低くなり、耐熱性が低下すると共にブロッキング性が低下する。

芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、ヘキサデカン二酸、アイコサン二酸、ドコサン二酸及び/又はそれらの分岐異性体、脂環族ジカルボン酸が好ましい。また、これらのジカルボン酸としては一種又は二種以上を含んでもよい。

特開昭62-265361(3)

また、酸成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸やオキシ安息香酸等を10モル%以下の量で含ませることもできる。本発明における共重合ポリエステルグリコール成分としては、その5～50モル%が一般式(1)で表わされるスピロ環を含有するジオールであるが、このようなジオールの例としては、例えば β , β' , β' -テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ-(5, 5)-ウンデカン-3, 9-ジエタノール(以下スピログリコールと略称する)、スピログリコールのエチレンオキサイド付加物、スピログリコールのプロピレンオキサイド付加物、スピログリコールのブチレンオキサイド付加物)などがあげられる。また、これらの一般式(1)で表わされるジオールとしては一種または二種以上を含ませることができる。また、本発明のポリエステル系コーティング剤の性質を保持する限り、一般式(1)で表わされるジオール以外のグリコール成分を共重合成分として含ませることができる。

重合ポリエステルの重合時に熔融粘度が上がりすぎ重合が困難となり、しかも得られたポリエステルも固くてもろくなる。

また、グリコール成分としてトリメチロールプロパン等の多価オールを10モル%以下の量で含ませることもできる。

共重合ポリエステルのガラス転移点としては、少なくとも55℃であり、特に70℃以上が好ましい。ガラス転移点が55℃未満の共重合ポリエステルでは耐熱性が低くて好ましくないばかりでなく、コーティング剤として使用した場合、ブロッキングが起き易くなる。

本発明を構成する共重合ポリエステルの製造方法としては特に限定されるものではなく、公知の通常の方法を採用することができる。例えば芳香族ジカルボン酸のアルキルエステル、必要により脂肪族ジカルボン酸のアルキルエステル、一般式(1)で表わされるジオール、脂肪族ジオール及び/又は脂環族グリコールを同時に、または段階的にエステル交換反応をさせたのち重合する方法

一般式(1)で表わされるジオール以外のグリコールとしては、脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の他、脂環族グリコール、例えばシクロヘキサジメタノール等があげられる。これらのグリコールとしては一種または二種以上を含ませることができる。

式(1)中のmは0～4の整数であり、mが5以上となると耐熱性が低下する。

一般式(1)で表わされるジオールの含有量としてはグリコール成分の5～50モル%であるが特に10～40モル%が好ましい。一般式(1)で表わされるジオールの含有量が5モル%未満では、共重合ポリエステルの耐熱性が低下したり、コーティング剤として使用したときにブロッキングが発生する。また、50モル%を超えると、共

を採用することができる。また高分子量あるいは低分子量の共重合ポリエステルと一般式(1)で表わされるジオールとをエステル交換反応させ、場合によってはそののち重合を行う方法を採用することもできる。これらの重合あるいはエステル交換反応の際に、公知の任意の各種触媒、安定剤、改質剤あるいは添加剤などを使用してもよい。

本発明における共重合ポリエステルは単独で有機溶剤に溶解しそのままコーティング剤として用いることもできるが、各種難燃剤、安定剤、ブロッキング防止剤などの添加剤、無機質充填剤などを必要に応じて含有させることもできる。

かかる本発明のポリエステル系コーティング剤には、少なくとも2個の反応性基を有するエポキシ化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、エチレンイミン化合物などの硬化剤を配合することにより、接着性、耐熱性、耐水性のより一層の向上を図ることができる。

本発明の共重合ポリエステルからなるポリエステル系コーティング剤は、溶剤に溶解して溶液型

特開昭62-265361 (4)

のコーティング剤として使用できる。そのような使用例としては塗料、缶コート、プラスチックコート、フィルムの表面コート、紙の表面コート、バインダーなどが挙げられる。また、粉砕して粉体塗料として使用できる。更にまた溶融して一般のホットメルトアプリアクターあるいはロールコーターなどを用いてフィルム等にコーティングしてホットメルトコーティング剤としても使用できる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、例中の「部」は「重量部」を意味する。

また、例中の特性値は次の方法により測定した。

(1) 軟化点 (℃)

JIS JAI - 7 に従い、環球法により測定した。

(2) ガラス転移点 (℃)

JIS K - 7213 に従い、自由ねじり振動法による対数減衰率曲線のピーク温度で示す。

(3) 密着性

×：両方の表面に損傷の形跡が認められない。

(5) 溶剤溶解性

トルエン/メチルエチルケトン の 8/2 (重量比) 混合溶剤溶液を添加し 1 カ月経過後の溶解性で評価した。○は、完全溶解、×は不溶部有りを示す。

なお、酸成分、グリコール成分の表中の略号は各々次の酸及びグリコールを示す。

T P A はテレフタル酸、I P A はイソフタル酸、A D A はアジピン酸、S E A はセバシン酸、S P G はスピログリコール、E G はエチレングリコール、N P G はネオペンチルグリコール、B D は 1,4-ブタンジオール。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 50 モル、イソフタル酸ジメチル 50 モル、及びエチレングリコール 65 モル、ネオペンチルグリコール 35 モル、 β 、 β 、 β' 、 β' -テトラメチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5,5)-ウンデカン-3,9-ジエタノール (以下スピログリコールと略称す

JIS K - 5400 に従い、基盤目試験により、鋼板への密着性を室温及び 80℃×3 時間処理後について評価した。

評点は JIS K - 5400 に記載されているように、以下の如くである。

10 点：全くはがれない

8 点：欠損部の面積が全正方形面積の 5% 未満

6 点： " 5% 以上～15% 未満

4 点： " 15% 以上～35% 未満

2 点： " 35% 以上～65% 未満

0 点：はがれの面積が全正方形面積の 65% 以上

(4) ブロッキング性

JIS K - 6833 に従い、温度 60℃におけるブロッキング性を評価した。

ブロッキングの判定は、以下の基準で行った。

○：ブロッキングなし（容易に引きはがしができる）。

△：両方の表面に損傷の形跡は認められないが、所々で接着力が働いている。

る。) 40 モル及び触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネート 0.02 モルをステンレス製反応器に採り、窒素気流下 150～200℃でメタノールを留去し、エステル交換反応を行った。次いで、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.04 モルを添加し、減圧下に 245℃で 3 時間重縮合を行い、共重合ポリエステルを製造した。

この共重合ポリエステルの組成は、酸成分がテレフタル酸残基 51 モル%、イソフタル酸残基 49 モル%、グリコール成分がエチレングリコール残基 32 モル%、ネオペンチルグリコール残基 30 モル%、スピログリコール残基 38 モル%であった。またフェノール/テトラクロロエタン 1/1

(重量比) 混合溶媒中、20℃で測定した極限粘度は 0.55、ガラス転移点は 101℃、軟化点は 193℃であった。この共重合ポリエステルはトルエン/メチルエチルケトン の 8/2 (重量比) の混合溶剤に溶解して 40% (重量) の濃度の溶液とすることができただけでなく、この溶液を 3 カ月の間保存しても、溶液の粘度は変化せず安定であっ

特開昭62-265361(5)

た。

この共重合ポリエステルガラス転移点、軟化点、鋼板に対する密着性、ブロッキング性及びトルエン、メチルエチルケトンなど汎用溶剤に対する溶解性を第1表に示す。

実施例2～4 比較例1～3

実施例1と同様に、第1表に示すような種々の組成の共重合ポリエステルを製造した。これらの共重合ポリエステルのガラス転移点、軟化点、鋼板に対する密着性、ブロッキング性及び溶剤溶解性を第1表に示す。

第 1 表

	共重合ポリエステル組成 (モル%)					極 限 粘 度	ガラス 転移点 (℃)	軟 化 点 (℃)	密 着 性 (評 点)		ブロッ king 性	溶 剤 溶 解 性
	設 成 分		グリコール成分						室 温	80℃ 処理後		
	TPA	IPA	SPG	EG	NPG							
実施例 1	51	49	38	32	30	0.55	101	193	10	10	○	○
" 2	50	50	30	35	35	0.51	94	185	10	10	○	○
" 3	51	49	20	41	39	0.52	88	179	10	10	○	○
" 4	50	50	11	46	43	0.50	82	172	10	10	○	○
比較例 1	50	50	0	51	49	0.55	75	165	10	6	×	○
" 2	51	43	58	22	20	重 合 不 能						
" 3	100	0	0	45	55	0.53	81	189	10	10	○	×

特開昭62-265361(6)

第1表の実施例1~4に示すように、本発明の共重合ポリエステルはガラス転移点及び軟化点が高く、しかも、20℃及び80℃で3時間処理した後の鋼板に対する密着性が良好である。

また、ブロッキング性、溶剤溶解性にも優れていた。しかるにスピログリコールを共重合していないものは、比較例1の如く、溶剤溶解性の良好な場合には、80℃で処理した後の密着性及び60℃におけるブロッキング性が劣っていた。また、逆に比較例3の如く、軟化点及びガラス転移点が高く、密着性やブロッキング性の良い場合には溶剤溶解性が悪い結果となった。又、スピログリコールを58モル%共重合すると(比較例2)、重合中におけるゲル化が激しく、重合不能となった。

実施例5

テレフタル酸ジメチル50モル、イソフタル酸ジメチル30モル、アジピン酸20モル、1,4-ブタンジオール30モル、ネオペンチルグリコール110モル及び触媒として酢酸亜鉛0.01モルをステンレス製反応器に採り、窒素気流下150

~250℃でエステル交換反応を行った。次いで、三酸化アンチモン0.02モルを添加し、減圧下に270℃で3時間重合を行い、極限粘度0.65の共重合ポリエステルを製造した。

この共重合ポリエステルにスピログリコールを30モル添加し、窒素雰囲気下に245℃で1時間エステル交換反応を行い、その後減圧下に245℃で3時間反応を進め、極限粘度0.53の共重合ポリエステルを製造した。

この共重合ポリエステルの組成は、酸成分がテレフタル酸残基52モル%、イソフタル酸残基30モル%アジピン酸残基18モル%、グリコール成分が、1,4-ブタンジオール残基14モル%、ネオペンチルグリコール残基57モル%、スピログリコール残基29モル%であった。またガラス転移点は91℃、軟化点は168℃であった。この共重合ポリエステルはトルエン/メチルエチルケトンの8/2(重量比)の混合溶剤に溶解して30wt%の濃度の溶液とすることができるとばかりでなく、この溶液を3カ月の間保存しても、溶液の粘

度は変化せず安定であった。

この共重合ポリエステルのガラス転移点、軟化点、鋼板に対する密着性、ブロッキング性及びトルエン、メチルエチルケトンなど汎用溶剤に対する溶解性を第2表に示す。

実施例6~7、比較例4~5

実施例5と同様に、第2表に示すような種々の組成の共重合ポリエステルを製造した。これらの共重合ポリエステルのガラス転移点、軟化点、鋼板に対する密着性、ブロッキング性及び溶剤溶解性を第2表に示す。

特開昭62-265361 (7)

第 2 表

	共重合ポリエステル組成 (モル%)						極 限 粘 度	ガラス 転移点 (℃)	軟化点 (℃)	密 着 性 (評 点)		ブロン ング 性	溶 剤 溶解性
	酸成分		グリコール成分							室温	80℃ 処理後		
	TPA	IPA	脂 肪 族 ジカルボン酸	SPG	脂 肪 族 グリコ ール	NPG							
実施例 5	52	30	ADA 18	29	BD 14	57	0.65	91	168	10	10	○	○
" 6	45	30	SEA 25	40	EG 30	30	0.53	81	160	10	10	○	○
" 7	80	0	SEA 20	30	EG 25	45	0.55	85	165	10	10	○	○
比較例 4	40	15	ADA 45	40	EG 20	40	0.58	57	145	10	6	×	○
" 5	50	25	SEA 25	10	EG 90	0	0.56	35	131	10	4	×	○

第2表の実施例5～7に示すように、共重合ポリエステルの酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸が60モル%以上を占める本発明の共重合ポリエステルでは、ガラス転移点及び軟化点が高く、しかも20℃及び80℃で3時間処理した後の鋼板に対する密着性が良好である。

また、ブロッキング性、溶剤溶解性にも優れていた。しかるに、比較例に示したごとく、芳香族ジカルボン酸が60モル%未満のものあるいはガラス転移点が55℃未満のものは金属に対する高温での密着性及びブロッキング性が悪い結果となった。

実施例 8

実施例1で製造した共重合ポリエステル100部に対してコロネートL（日本ポリウレタン社製、イソシアネート系硬化剤）6部の割合でトルエン／メチルエチルケトンの8/2（重量比）の混合溶剤中に溶解し、コーティング溶液を作成した。このコーティング溶液の濃度は20重量%であった。このコーティング溶液を75μmのポリエチレン

テレフタレートフィルムに乾燥上りで10μmの厚さになるように塗布し、乾燥後常温に1日放置し、硬化したコーティング被膜を作成した。

この硬化したコーティング被膜を有するポリエチレンテレフタレートフィルムは表面の耐熱性に優れ瞬間的には300℃以上の温度の接触にも耐え、しかもJISK-5400に従った基盤目試験においても評点10であり優れた密着性を示した。

（発明の効果）

本発明の共重合ポリエステルからなるポリエステル系コーティング剤は、ガラス転移点及び軟化点が高く、耐熱性に優れている。またポリエステルフィルムや鋼板に代表されるプラスチックや金属に対する密着性にも優れており、耐熱性を必要とするコーティング剤用途に有効である。

特許出願人 ユニチカ株式会社